

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20620060153274

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

植物生物质还原法制备金纳米颗粒及其
催化剂的研究

Study on Biosynthesis of Gold Nanoparticles and
Gold Catalysts using Plant Biomass

国家高技术研究发展计划项目 (863 计划, 2007AA03Z347)

国家自然科学基金项目 (20776120, 20576109)

杨 欣

指导教师姓名: 李清彪 教授

专 业 名 称: 工业催化

论文提交日期: 2009 年 11 月

论文答辩日期: 2009 年 12 月

2009 年 11 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要

贵金属纳米材料因其具有独特光学、电学、声学、磁学以及催化等性质而受到科学界和工业界的普遍关注，其制备与应用已成为当今纳米科学与技术领域中的一个研究热点。与传统的物理法和化学法相比，新世纪以来出现的基于微生物和植物的生物还原法，具有成本低、过程绿色、纳米材料稳定性高等优点，是一种新颖的、具有发展前景的贵金属纳米材料的制备方法。由于微生物的筛选与培养过程工序多、操作复杂，而植物生物物质提取液的获取及使用则相对更为简便，近年来得到了更多的关注。但是，目前有关植物生物物质及其提取液制备贵金属纳米材料的研究更多地侧重于所得到的纳米材料的表征，而对贵金属纳米材料形貌和颗粒粒度的控制还相对有限，目前有关植物生物物质还原反应器的设计以及还原工艺条件的优化还鲜有报道，而且对生物还原法制备的贵金属纳米颗粒的应用研究还处于起步阶段。这些基础问题的解决对于建立一种调控贵金属纳米材料形貌和粒度的新方法，以及建立实际可行的植物生物还原制备工艺过程，进而开拓植物生物物质还原制备的纳米材料在催化和医药等相关领域的应用具有十分重要的意义。

本论文旨在利用植物生物物质提取液对溶液中 $[\text{AuCl}_4]^-$ 所具有的还原作用来制备金纳米颗粒，通过对植物还原过程的工艺路线的优化和还原反应器的设计，建立一种金纳米颗粒的形貌及颗粒粒度调控的新方法。另一方面，分别采用植物生物物质溶胶负载法及原位还原法制备负载型金催化剂，考察其在丙烯环氧化制备环氧丙烷中的催化性能，并对金催化剂的制备过程进行优化，开拓植物生物物质还原法在催化剂制备中的应用。

首先，在间歇过程中利用植物生物物质提取液来进行金纳米颗粒的合成。在室温条件下，通过改变 $[\text{AuCl}_4]^-$ 的浓度，侧柏叶浸出液还原 $[\text{AuCl}_4]^-$ 可获得粒度分别 $2.6 \pm 0.7 \text{ nm}$ 、 $27.8 \pm 6.2 \text{ nm}$ 及 $31.7 \pm 20.2 \text{ nm}$ 的近球形金纳米颗粒；升高反应温度至60、90℃，则可分别获得粒度为 $16.3 \pm 6.2 \text{ nm}$ 和 $15.2 \pm 3.1 \text{ nm}$ 的近球形金纳米颗粒；相同条件下，侧柏叶浸出液比侧柏叶煮液、洋蒲桃叶浸出液以及芳樟叶浸出液所得的金纳米颗粒的粒径小。侧柏叶生物物质中多羟基生物分子对 $[\text{AuCl}_4]^-$ 的还原起主要作用，而其中的水溶性杂环化合物对金纳米颗粒起稳定作用。

其次，在管式微反应器中利用植物生物物质提取液连续制备金纳米颗粒，考察了各种工艺参数对金纳米颗粒的形貌和粒度的影响规律。管式微反应器适宜的反应温度为30℃，而随着反应温度的升高，所得的金纳米颗粒平均粒度有一定程度的变大；获得粒度分布

较窄的金纳米颗粒的适宜的进料流速为0.5 mL/min；在相同的反应条件下，低浓度的氯金酸更有利于获得粒径较小、分散度好的金纳米颗粒；随着提取液pH的增大，金纳米颗粒的粒径逐渐减小，粒度分布也变得更窄。

再次，利用植物生物质溶胶负载法制备 Au/TS-1 催化剂，考察了催化反应条件和催化剂制备条件对其丙烯环氧化性能的影响。X 射线衍射 (XRD)、傅立叶变换红外 (FTIR) 光谱、紫外可见漫反射 (DRUV-Vis) 光谱、扫描电镜 (SEM)、高分辨透射电镜 (HRTEM)、热重 (TG) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等表征结果表明：Ti 原子进入了 TS-1 的骨架中，获得了高分散的孤立的 Ti 活性位；催化剂上的金物种主要是以 Au^0 的形式存在，金颗粒的尺寸主要为 2~5 nm，在催化剂表面以高分散状态形式存在，金颗粒的粒径在负载后没有发生明显的变化。反应温度升高导致丙烯的转化率升高，而环氧丙烷 (PO) 的选择性逐渐降低；空速为 4000 mL/h/g_{cat}、金的负载量为 0.49%、pH 为 2.0 时，Au/TS-1 催化剂可获得较好的催化反应性能；在空气气氛中预处理的催化剂的活性最高，在原料气气氛中预处理的催化剂的 PO 选择性最好，而在氮气气氛中预处理的催化剂性能最差，在空气气氛下焙烧温度选择 300℃ 较为适宜；TiO₂ 和 TiO₂/SiO₂ 载金催化剂的催化性能较差，而 TS-1 载金催化剂的活性和 PO 选择性都相对较高，在 TS-1 中掺杂 MgO 和 ZrO₂ 并未能达到提高催化剂性能的目的；加入了 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 为助剂的 Au/TS-1 催化剂的性能有一定的改善，而加入了 Cs^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 为助剂的催化剂性能没有得到提高；与常规的沉积-沉淀法相比，植物生物质溶胶负载法制备的 Au/TS-1 催化剂表现出较好的稳定性。

最后，利用植物生物质原位还原法制备 Au/TS-1 催化剂，考察了催化反应条件和催化剂制备条件对其丙烯环氧化性能的影响。XRD、FTIR、DRUV-Vis、HRTEM、TG 和 XPS 等结果表明：负载金之后，载体中的 Ti 物种依然维持着其固有的配位结构，催化剂上的金物种主要是以 Au^0 的形式存在，金颗粒的尺寸通常小于 5 nm，在催化剂表面以高分散状态形式存在。反应温度升高，丙烯的转化率随之升高，而 PO 的选择性逐渐降低；空速为 4000 mL/h/g_{cat}、金的负载量为 1.93%、pH 为 2.0 时，Au/TS-1 催化剂可获得较好的催化反应性能；添加了 Ag 的双金属催化剂 Au-Ag/TS-1 的催化反应活性骤降；与溶胶负载法相比，植物生物质原位还原法制备的 Au/TS-1 催化剂表现出更优异的稳定性。

关键词：生物还原；金纳米颗粒；金催化剂；丙烯环氧化

Abstract

Noble metal nanomaterials have received considerable attention from both the scientific and the industrial community owing to their unique optical, electrical, acoustical, magnetic, and catalytic properties. Hence, their synthesis and application have become one of the hottest research topics in the field of nanoscience and nanotechnology. Compared with the conventional physical and chemical methods for the fabrication of metal nanomaterials, the biological methods based on microorganisms or plants have emerged as novel and promising techniques to metal nanomaterials since the turn of the century. In contrast to microorganisms, the use of facilely available plant extracts can circumvent laborious biological screening and cultivation and has received more research interests in recent years. Nevertheless, current studies on plant-based bioreduction have been centered on the characterization of nanomaterials, thereby the shape and size control of noble metal nanomaterials have obtained very limited progress. And little information has been reported on process design of plant-mediated biosynthesis and optimization of operation condition. In addition, research efforts concerning the application of noble metal nanomaterials fabricated by bioreduction are still at an early stage. Consequently, the solution of such problems are of great significance for establishing a new protocol on shape and size control of noble metal nanomaterials, and practical technology by bioreduction and exploiting the application of the resulting nanomaterials in catalysis and the medical field.

Concentrated on such concerns, in this thesis a new protocol on shape and size control of bio-synthesised gold nanoparticles (AuNPs) by plant biomass was proposed through process design, optimization of reaction conditions, and design of reactors. As well, application of the resulted AuNPs in catalysis was also investigated at length. Gold catalysts were prepared by deposition of AuNPs onto the support or by in situ reduction using plant biomass extract and their catalytic performances for propylene epoxidation were evaluated, respectively. Effect of reaction conditions and preparation conditions of the catalysts were discussed.

Firstly, AuNPs were synthesized by plant biomass extract in batch operation. Spherical AuNPs with size of 2.6 ± 0.7 nm, 27.8 ± 6.2 nm and 31.7 ± 20.2 nm were easily obtained by *C. Platycladi* lixivium through adjusting the concentration of chlorauric acid at room temperature, and increasing the temperature to 60 and 90 °C, AuNPs with size of 16.3 ± 6.2 nm and 15.2 ± 3.1 nm were resulted, respectively. Under the same conditions, AuNPs by *C. Platycladi* lixivium were smaller than those by *C. Platycladi* broth, *S. samarangense* lixivium and *C. camphora* lixivium. The polyol components in *C. Platycladi* biomass were mainly responsible for the reduction of chloraurate ions and the water-soluble heterocyclic compounds played an important role in the protection of AuNPs.

Secondly, continuous biosynthesis of AuNPs by plant biomass extract in tubular microreactors was investigated. It is concluded that, the proper reaction temperature is 30 °C, and the proper volumetric flow rate is 0.5 mL/min. Under the same conditions, lower

concentration of chloroaurate ions is in favor of synthesizing of smaller AuNPs with narrower size distribution. With the increase of pH, the size of the resulting AuNPs decreases and their size distribution contracts.

Afterwards, gold catalysts were prepared by deposition of the previously acquired AuNPs onto the support and their catalytic performances for propylene epoxidation were evaluated. The characterization results of catalysts indicate that gold species on the catalysts mainly exist in the form of Au^0 and the size of AuNPs is in the range of 2~5 nm. With increasing reaction temperature, the propylene conversion increases accordingly, but the propylene oxide (PO) selectivity decreases. When the space velocity is 4000 mL/h/g_{cat}, the gold loading is 0.49% and the pH is 2.0, Au/TS-1 catalysts demonstrated good performance. The catalysts pretreated under air result the largest propylene conversion, while catalysts pretreated under feed attain the largest PO selectivity. The proper calcination temperature for catalysts under air is 300 °C. Compared with TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, AuNPs deposited on TS-1 displays better performance. Physical mixing of MgO or ZrO_2 with TS-1 cannot improve the performance of catalysts. Using NH_4^+ or Mg^{2+} as promoter can enhance the performance of the catalysts, while Cs^+ , K^+ and Ca^{2+} demonstrate no positive effect on the catalysts performance. Au/TS-1 catalysts acquired through such methodology were much more stable than that by conventional deposition-precipitation method.

Lastly, similar investigations were conducted upon gold catalysts prepared by in situ reduction using plant biomass extract. The characterization results of catalysts indicate that gold species on the catalysts also mainly exist in the form of Au^0 and their size is chiefly less than 5 nm. Increasing reaction temperature, the propylene conversion increased, but the PO selectivity decreased. Au/TS-1 catalysts illustrate good performance when the space velocity is 4000 mL/h/g_{cat}, the gold loading 1.93% and the pH 2.0. Bimetallic Au-Ag/TS-1 catalysts presented much poorer performance than Au/TS-1 catalysts. Compared with the forementioned technique by deposition of the previously acquired AuNPs onto the support, Au/TS-1 catalysts by in situ reduction are found to be more stable within 49 h on stream.

Key Words: Bioreduction; Gold nanoparticles; Gold catalysts; Propylene epoxidation

目 录

第 1 章 文献综述	1
1.1 引言	1
1.2 金纳米颗粒	2
1.2.1 金的物理化学性质	2
1.2.2 金纳米颗粒的应用	2
1.2.3 金纳米颗粒的传统制备方法	5
1.3 金纳米颗粒的生物还原	7
1.3.1 生物还原的概念	7
1.3.2 制备金纳米颗粒的生物材料	8
1.4 金催化剂	10
1.4.1 金催化剂的制备方法	11
1.4.2 影响金催化剂性能的因素	14
1.4.3 金催化剂的应用	15
1.5 丙烯环氧化	20
1.5.1 环氧丙烷的工业生产概况	21
1.5.2 丙烯环氧化的研究现状	23
1.6 本论文的研究目标及研究内容	27
1.6.1 研究目标	28
1.6.2 研究内容	28
第 1 章参考文献	29
第 2 章 植物生物质还原法制备金纳米颗粒	42
2.1 引言	42
2.2 实验部分	43
2.2.1 实验材料和试剂	43
2.2.2 实验仪器	43
2.2.3 实验方法	43
2.2.4 还原产物表征	44
2.2.5 金离子的检测	45
2.2.6 还原率的计算	46
2.3 结果与讨论	46
2.3.1 间歇法制备金纳米颗粒	46
2.3.1.1 UV-Vis 光谱表征	46
2.3.1.2 TEM 表征	52
2.3.1.3 HRTEM、XRD、EDX 表征	58
2.3.1.4 金纳米颗粒的形成机理	59
2.3.2 连续法制备金纳米颗粒	62
2.3.2.1 反应管材质的影响	62
2.3.2.2 反应温度的影响	64
2.3.2.3 进料体积流率的影响	65
2.3.2.4 氯金酸浓度的影响	66
2.3.2.5 提取液 pH 值的影响	70

2.4 本章小结	74
第 2 章参考文献	76
第 3 章 植物生物质溶胶负载法制备金催化剂及其丙烯环氧化催化性能评价 ...	78
3.1 引言	78
3.2 实验部分	79
3.2.1 实验材料和试剂	79
3.2.2 实验仪器	79
3.2.3 催化剂的制备	79
3.2.4 催化反应性能评价	80
3.2.5 催化反应产物分析和结果计算	80
3.2.6 催化剂的表征方法	82
3.3 结果与讨论	84
3.3.1 催化反应条件的影响	84
3.3.1.1 反应温度的影响	84
3.3.1.2 空速的影响	85
3.3.2 催化剂制备条件的影响	86
3.3.2.1 金负载量的影响	86
3.3.2.2 pH 的影响	88
3.3.2.3 预处理气氛的影响	89
3.3.2.4 预处理温度的影响	90
3.3.2.5 载体的影响	91
3.3.2.6 载体的修饰	92
3.3.2.7 助剂的影响	93
3.3.2.8 Au/TS-1 催化剂的稳定性	95
3.3.3 催化剂的表征	96
3.3.3.1 XRD 表征	96
3.3.3.2 DR UV-vis 表征	97
3.3.3.3 FTIR 表征	98
3.3.3.4 XPS 表征	100
3.3.3.5 TG 表征	101
3.3.3.6 SEM、TEM 表征	101
3.4 本章小结	104
第 3 章参考文献	105
第 4 章 植物生物质原位还原法制备金催化剂及其丙烯环氧化催化性能评价 .	109
4.1 引言	109
4.2 实验部分	109
4.2.1 实验材料和试剂	109
4.2.2 实验仪器	109
4.2.3 催化剂的制备	109
4.2.4 催化反应性能评价	110
4.2.5 催化反应产物分析和结果计算	110
4.2.6 催化剂的表征方法	110
4.3 结果与讨论	111

4.3.1 催化反应条件的影响.....	111
4.3.1.1 反应温度的影响.....	111
4.3.1.2 空速的影响.....	112
4.3.2 催化剂制备条件的影响.....	113
4.3.2.1 金负载量的影响.....	113
4.3.3.2 制备原材料加入顺序的影响.....	115
4.3.3.3 pH 值的影响.....	116
4.3.3.4 催化剂制备温度的影响.....	118
4.3.3.5 Au-Ag/TS-1 催化剂的反应性能.....	119
4.3.3.6 Au/TS-1 催化剂的稳定性.....	120
4.3.3 催化剂的表征.....	121
4.3.3.1 DRUV-vis 表征.....	121
4.3.3.2 XRD 表征.....	122
4.3.3.3 FTIR 表征.....	123
4.3.3.4 TG 表征.....	124
4.3.3.5 XPS 表征.....	125
4.3.3.6 HRTEM 表征.....	126
4.4 本章小结.....	126
第 4 章参考文献.....	127
第 5 章 结论与建议.....	130
5.1 结论.....	130
5.2 本论文的主要创新点.....	132
5.3 建议.....	133
附 录.....	134
在学期间的科研成果.....	136
致 谢.....	138

CONTENTS

Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Preface	1
1.2 Introduction of gold nanoparticles.....	2
1.2.1 Physical and chemical properties of gold	2
1.2.2 Application of gold nanoparticles	2
1.2.3 Conventional methods for synthesis of gold nanoparticles	5
1.3 Biological methods for synthesis of gold nanoparticles.....	7
1.3.1 Concept of bioreduction.....	7
1.3.2 Biomaterial for synthesis of gold nanoparticles.....	8
1.4 Gold catalysts	10
1.4.1 Preparation of gold catalysts	11
1.4.2 Factors affecting the performance of gold catalysts	14
1.4.3 Application of gold catalysts.....	15
1.5 Propylene epoxidation.....	20
1.5.1 Introduction of commercial production of propylene oxide	21
1.5.2 Current research on propylene epoxidation	23
1.6 Scope and objectives of this work	27
1.6.1 Research objectives.....	28
1.6.2 Research contents.....	28
Reference for Chapter 1.....	29
Chapter 2 Biosynthesis of gold nanoparticles by plant biomass.....	42
2.1 Introduction	42
2.2 Experimental section.....	43
2.2.1 Materials and reagents	43
2.2.2 Instrumentation	43
2.2.3 Experimental methods	43
2.2.4 Characterization of the resultants.....	44
2.2.5 Measurement of gold ions.....	45
2.2.6 Calculation of conversion of gold ions	46
2.3 Results and discussion.....	46
2.3.1 Biosynthesis of gold nanoparticles in batch operation	46
2.3.1.1 Characterization of UV-Vis spectra.....	46
2.3.1.2 Characterization of TEM.....	52
2.3.1.3 Characterization of HRTEM, XRD and EDX	58
2.3.1.4 Formation mechanism of gold nanoparticles	59
2.3.2 Continuous biosynthesis of gold nanoparticles.....	62
2.3.2.1 Effect of materials of reaction tube	62
2.3.2.2 Effect of reaction temperature	64
2.3.2.3 Effect of volumetric flow rate of the feed	65
2.3.2.4 Effect of concentration of chloroauric acid	66
2.3.2.5 Effect of pH of the the biomass extract.....	70

2.4 Summary	74
Reference for Chapter 2.....	76
Chapter 3 Preparation of gold catalysts by deposition of gold nanoparticles synthesized by plant biomass onto the support and their catalytic performance for propylene epoxidation	78
3.1 Introduction	78
3.2 Experimental section.....	79
3.2.1 Materials and reagents	79
3.2.2 Instrumentation	79
3.2.3 Preparation of catalysts	79
3.2.4 Evalution of catalysts performance.....	80
3.2.5 Analysis and calculation of products	80
3.2.6 Characterization of catalysts	82
3.3 Results and discussion.....	84
3.3.1 Effect of catalytic reaction conditions	84
3.3.2 Effect of preparation conditions of catalysts.....	86
3.3.2.1 Effect of gold loading.....	86
3.3.2.2 Effect of pH	88
3.3.2.3 Effect of pertreatment atmosphere	89
3.3.2.4 Effect of calcination temperature	90
3.3.2.5 Effect of support.....	91
3.3.2.6 Effect of treatment of support.....	92
3.3.2.7 Effect of catalysts promoter.....	93
3.3.2.8 Stability of Au/TS-1 catalysts.....	95
3.3.3 Characterization of catalysts	96
3.3.3.1 Characterization of XRD.....	96
3.3.3.2 Characterization of DR UV-vis spectra	97
3.3.3.3 Characterization of FTIR.....	98
3.3.3.4 Characterization of XPS	100
3.3.3.5 Characterization of TG	101
3.3.3.6 Characterization of SEM and TEM.....	101
3.4 Summary	104
Reference for Chapter 3.....	105
Chapter 4 Preparation of gold catalysts by in situ reduction using plant biomass and their catalytic performance for propylene epoxidation	109
4.1 Introduction	109
4.2 Experimental section.....	109
4.2.1 Materials and reagents	109
4.2.2 Instrumentation	109
4.2.3 Preparation of catalysts	109
4.2.4 Evalution of catalysts performance.....	110
4.2.5 Analysis and calculation of products	110
4.2.6 Characterization of catalysts	110

4.3 Results and discussion.....	111
4.3.1 Effect of catalytic reaction conditions	111
4.3.1.1 Effect of reaction temperature	111
4.3.1.2 Effect of space velocity	112
4.3.2 Effect of preparation conditions of catalysts.....	113
4.3.2.1 Effect of gold loading.....	113
4.3.2.2 Effect of reactants' addition order	114
4.3.2.3 Effect of pH	116
4.3.2.4 Effect of preparation temperature of catalysts.....	118
4.3.2.5 Preformance of Au-Ag/TS-1 catalysts	119
4.3.2.6 Stability of Au/TS-1 catalysts.....	120
4.3.3 Characterization of catalysts	121
4.3.3.1 Characterization of DRUV-vis spectra	121
4.3.3.2 Characterization of XRD.....	122
4.3.3.3 Characterization of FTIR.....	123
4.3.3.4 Characterization of TG	124
4.3.3.5 Characterization of XPS	125
4.3.3.6 Characterization of HRTEM	126
4.4 Summary	126
Reference for Chapter 4.....	127
Chapter 5 Conclusions and suggestions.....	130
5.1 Conclusions	130
5.2 Highlights of this work.....	132
5.3 Suggestions	133
Appendices.....	134
Selected publications and patents.....	136
Acknowledgements	138

第 1 章 文献综述

1.1 引言

纳米技术作为当代科学技术的重要分支之一，已形成了纳米生物技术、纳米催化技术等重要的研究方向。近年来，关于材料制备过程绿色化的研究日趋活跃，人们发现生物质对溶液中的一些金属离子，尤其是贵金属离子（如 Au(III) 等）具有特殊的物理化学作用。基于这一认识，许多学者开始探索生物质与贵金属离子之间的相互作用，贵金属纳米颗粒的生物制备方法因而逐渐成为纳米科技和材料科学的一个研究热点。生物转化过程可以在常温下进行，利用生物还原法制备纳米材料，不仅能耗低，污染小，充分利用丰富的生物资源，而且生物质与纳米颗粒存在着一定的相互作用，可获得稳定性较高的纳米颗粒，因此，研发贵金属纳米颗粒（包括金纳米颗粒）的生物制备技术具有重要意义。

贵金属催化剂由于其优越的催化性能，在炼油、石化、环保等领域中占有举足轻重的地位。贵金属中，金的储量丰富且市场价格相对较低，然而金的化学性质历来被认为是极为惰性的，相对于其它贵金属，金的催化潜力一直未能引起足够的重视^[1]。直到 1987 年，Haruta 等报道了负载于过渡金属氧化物载体上的高分散金纳米颗粒对于 CO 低温氧化反应具有很高的催化活性^[2]，不仅打破了金不具备催化活性的传统观念，也使得金纳米颗粒的催化作用获得了广泛关注。纳米金催化剂的制备、应用及其催化本质的探索已成为当代催化科学中最为活跃的前沿课题之一^[3-7]。

新世纪纳米技术的飞速发展催化科学家和工程师在纳米金催化剂的设计、制备、修饰、表征和应用等方面的研究提供了难得的机遇，同时，人类在能源和环境的可持续发展方面也面临着重大的挑战，迫切需要研制出高性能的纳米金催化剂，因而研究负载型纳米金催化剂的生物还原制备技术也具有十分重要的意义。

1.2 金纳米颗粒

1.2.1 金的物理化学性质

金，又称黄金，化学元素符号 Au，原子序数为 79，原子量 196.97。纯的黄金是一种密度很大（20℃时为 19.32 g/cm^3 ）、柔软、具有金黄色光泽的贵金属。在所有的金属中，黄金具有最好的延展性和韧性，1 克黄金可以拉成长 3500 米、直径为 0.0043 毫米的金丝。有史以来，黄金就被用作一种理想的货币材料或者加工成精美的首饰和工艺品，成为展示财富和美丽的象征。黄金之所以拥有永恒不变之特性，是因为它一般被认为是化学惰性最高的金属，在通常的块状形态，它不会与空气发生反应，也不会受到腐蚀作用^[7]。

然而，当把这种永恒的、光彩夺目的金属分割成纳米级（1~100 nm 之间）的颗粒时，出现了特有的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等，其光学、热学、电学、磁学、化学等性质发生了巨大的变化^[3]，不仅引起了物理、生物、医学、化学和材料学等诸多领域的研究人员的浓厚兴趣，同时也受到了工业界的普遍关注。

金纳米颗粒是最稳定的金属纳米颗粒，它们在很多方面表现出非常吸引人的性能。金纳米颗粒具有良好的生物兼容性，可与氨基发生非共价的静电吸附而牢固结合，与巯基之间形成很强的 Au-S 共价键，这使得纳米金可与生物活性分子结合，且不会影响生物活性分子的结构和活性^[8-10]。金纳米颗粒比表面积大、位于表面的原子所占的比例大、表面的键态和电子态与颗粒内部不同、表面原子配位不全等导致表面的活性位置增加^[11, 12]。这些性质为金纳米颗粒在生物学、催化等领域的应用提供了可能。作为一种性能优异的贵金属纳米材料，金纳米颗粒具有十分广阔的应用前景。

1.2.2 金纳米颗粒的应用

由于金纳米颗粒具有诸多吸引人的性质，它在工艺品、光学、临床诊断、分析、生物和催化等领域都有非常重要的应用^[3, 8-10, 13-15]。

1.2.2.1 金纳米颗粒用作玻璃、陶瓷和金属工艺品等用品染色用的颜料

公元前 5 世纪到 4 世纪左右，罗马的玻璃制造工匠就将金纳米颗粒溶胶用作

颜料进行玻璃烧杯的加工，从而制成了著名的莱克格斯杯（现陈列于大英博物馆），这是最早的金纳米颗粒用作颜料的记载。由于添加了微量的金纳米颗粒，莱克格斯杯在透射光下显示为宝石红色，而在反射光下显示为绿色^[8, 15]。此外，金纳米颗粒还可以被用作瓷器和金属工艺品装饰的颜料，中国清代时期著名的粉彩瓷的紫红釉就是用其进行着色的^[8]。目前，金纳米颗粒用作染料在一些领域仍然有广泛的应用。

1.2.2.2 金纳米颗粒用于示踪和可视化

金纳米颗粒的一个非常重要的应用是示踪。金颗粒被导向和富集于一个特殊的区域，并作为参照物来实现该区域的观察和可视化。金纳米颗粒是个非常吸引人的造影剂，因为它们可以采用各种不同的方法进行观测。最突出的观测方法是基于金纳米颗粒和光的相互作用，金纳米颗粒能强烈地吸收和散射可见光^[10, 15, 16]。大于 20 nm 左右的金纳米颗粒可以利用光学显微镜在相位对比或微分干涉对比模式下直接成像。在暗视场显微观察下，利用光学显微镜只能观测到金颗粒散射的光，因此大于 20~30 nm 的颗粒可以成像^[17]。由于金颗粒散射的光的颜色取决于它们的大小和形状，金颗粒可以在特定区域内对参照物实现不同颜色的示踪。

除了可以与可见光相互作用以外，金颗粒还可以与电子波和 X 射线作用并用于示踪。由于金的原子量很大，金颗粒在透射电镜中可作为良好的对照物。金颗粒可以高效地散射 X 射线，因而可以作为 X 射线成像的对照物。此外，金纳米颗粒还可以放射性地通过中子活化来示踪，以这种方式用 γ 射线进行观测^[15]。

1.2.2.3 金纳米颗粒作为热源

当金颗粒吸收光时金颗粒的自由电子被激发出来，而等离子体共振模式的激发导致自由电子的集体振动。通过电子和与金颗粒的晶格的相互作用，电子发生弛豫并且将热能传递给晶格。随后热从金颗粒散发到周围的环境中^[10, 15]。

除了与成像技术结合以外，金颗粒的可控加热可以采用通过几种方式来调控周围的组织。第一、癌症的高热疗法。在金颗粒表面配位受体特有的配合物，通过附着在癌细胞的细胞膜上或者在经过内在化过程后进入细胞中这两种方式实

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库